

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-211083

(43)Date of publication of application : 29.07.2003

(51)Int.Cl.

B05D 7/24

B05D 1/36

B05D 3/02

(21)Application number : 2002-016654

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.2002

(72)Inventor : OKAZAKI HARUHIKO
YAMAMOTO YOSHIKI
TAGAMI AKIKO
KODAMA TETSUO

(54) DEPOSITION METHOD FOR DOUBLE-LAYERED COATING FILM BY POWDER COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for depositing a double-layered coating film while saving time and energy required for heating by using powder coatings and performing baking once or performing stacked coating of the powder coating material to an object to be coated which is heated to a temperature equal to or higher than the baking temperature of the powder coating material.

SOLUTION: In the deposition method for the double-layered coating film having at least two coating film layers selected from the group consisting of a primer coating film layer, an intermediate coating film layer, a finish coating film layer, a colored coating film layer and a clear coating film layer respectively formed by using the powder coating materials, the respective powder coating materials forming the respective coating film layers are successively stacked and attached to the object to be coated and the respective stacked and attached powder coating materials are simultaneously baked, or the respective powder coating materials forming the respective coating film layers are successively stacked and coated on the object to be coated held at the temperature equal to or higher than the baking temperature of the powder coating material whose baking temperature is highest among the respective powder coating materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-211083
(P2003-211083A)

(43) 公開日 平成15年7月29日 (2003.7.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 A 4 D 0 7 5
1/36		1/36	B
3/02		3/02	B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-16654(P2002-16654)

(22) 出願日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(71) 出願人 000003322
大日本塗料株式会社
大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

(72) 発明者 岡崎 晴彦
愛知県西春日井郡師勝町熊之庄古井178

(72) 発明者 山本 義明
愛知県小牧市三ツ淵字西ノ門878 大日本
塗料株式会社小牧工場内

(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉体塗料による複層塗膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】粉体塗料を使用して1ベークにより、又は粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱した被塗装物への粉体塗料の積層塗装により、加熱に要する時間とエネルギーを省いて複層塗膜を形成させる複層塗膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリアー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けるか、又は各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に保持された被塗装物に順次積層塗装することによる複層塗膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリアー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けることを特徴とする粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項2】各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度の被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付ける請求項1記載の粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項3】各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付ける請求項1記載の粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項4】各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付ける請求項1記載の粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項5】それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリアー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に保持された被塗装物に順次積層塗装することを特徴とする粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項6】それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリアー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、次いで該被塗装物を該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱して残りの粉体塗料を積層塗装することを特徴とする粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【請求項7】プライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層又はクリアー塗膜層を形成する各々の粉体塗料の溶融軟化温度が40℃～250℃である請求項1～6のいずれかに記載の粉体塗料による複層塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粉体塗料による複層塗膜の形成方法に関し、より詳しくは、粉体塗料を使用して2コート1ベーク、3コート1ベーク等の1ベークにより、又は粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱した被塗装物への粉体塗料の積層塗装により複層塗膜を形成させる複層塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題等の観点から、大気中への有機溶剤の拡散を防止するために、有機溶剤を使用しない塗装システム、例えば粉体塗料を使用した塗装システムが広く採用されるようになってきた。また、粉体塗料の用途については、従来の防食塗装、パイプ塗装、構造物塗装等の厚く塗装する分野から、自動車外板、自動車部品、オートバイのフェルタンク、フレーム等の部品、弱電製品、装飾品等と幅広い分野に薄膜美装用粉体塗料として使用される様になり、更には焼付条件も低温、短時間が要求されるようになってきた。

【0003】従来、粉体塗料を用いて複層塗膜を形成させる場合には、2コート2ベークや3コート3ベークの様に、下層の塗膜層を焼付けて成膜させた後、上層の塗膜層を塗装し、焼付ける塗装方法が実施されて来た。例えば、各々の塗膜層の必要な性質に応じて、プライマー層については被塗装物にプライマー粉体塗料を付着させ、焼付けてプライマー層を形成させ、中塗り塗膜層については中塗り粉体塗料を付着させ、焼付けて中塗り塗膜層を形成させ、同様に、上塗り粉体塗料、着色粉体塗料、又はクリアー粉体塗料をそれぞれ付着させ、焼付けて各々の塗膜層を形成させていた。即ち、2層以上の複層塗膜を形成させるためには、その塗膜層の層数に応じた回数焼付が必要であった。

【0004】従来、溶剤型塗料を用いて複層塗膜を形成させる場合には、例えば、自動車の外板用塗膜の形成の様にメタリック塗膜とクリアー塗膜とをウェット・オン・ウェットで塗装し、1度に加熱成膜させる2コート1ベークシステムが採用されている。例えば、溶剤型塗料やクリアー塗料に流動性制御剤を加え、更に溶剤組成を変え、下層のメタリックベース層とクリアー層との混合を防止して、2層を同時に形成させる方法が実用化されている。

【0005】粉体塗料の分野においても省エネルギー、省工程等の理由によってこのようなシステムが求められるようになってきた。粉体塗料の2コート1ベーク塗装方法の実施においては、プライマー粉体塗料と上塗り粉体塗料、或いは中塗り粉体塗料と着色粉体塗料、更には着色粉体塗料とクリアー粉体塗料の様に異なる機能の粉体塗料を別々の層として塗布して一度に加熱成膜させる必要があり、また、3コート1ベーク塗装方法の実施においては、それぞれの粉体塗料を別々の層として塗布して

一度に加熱成膜させる必要がある。

【0006】従来、1種類の粉体塗料を2回に分けて塗布し、1ベークで成膜させる方法、あるいは、同一の粉体塗料を2種類の塗装機で2回にわたり塗布し、1ベークで成膜させる方法があった。これらの塗装方法は、粉体塗料を少ない吐出量で十分に帯電させて緻密に塗着させて平滑な塗膜を形成させるのに、また粉体塗料の塗着効率を向上させるのに有効な塗装方法であった。

【0007】また、2種類の粉体塗料を1つに混合した混合物を1コートで被塗装物に付着させ、1ベークで2層に層分離した2層塗膜を形成させる塗装方法や、水系塗料と粉体塗料とを積層付着させ、1ベークで2層塗膜を形成させる塗装方法も提案されている。

【0008】上記の2層に層分離した2層塗膜を形成させる塗装方法は、2種類の樹脂又はポリマーアロイを混合した粉体塗料（2種類の粉体塗料に相当する）を付着させ、1回の焼付けで2層に分離した塗膜が形成される画期的な方法ではあるが、現実には、2層の混合層や、部分的に分離が不十分な塗膜が形成され、塗膜の外観が悪かったり、光沢不足や平滑性不足の塗膜が形成されたりして、実用化には今一步の状態である。

【0009】また、上記の水系塗料と粉体塗料とを用いて2層塗膜を形成させる塗装方法では、水系塗料を塗布し、予め予熱乾燥して水系塗料中の溶剤分や水を一定量以下（通常は5%以下）の状態にした後に粉体塗料を付着させ、焼付けで成膜させる必要がある。この予熱乾燥が不十分であると、焼付け時に下層の塗膜からの揮発分によって塗膜にピンホールが発生したり、塗膜の光沢低下が発生したりする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上に説明した様に、従来技術においては、それぞれ粉体塗料を用いてプライマー、中塗り、上塗り、着色、クリアの様に機能が異なる塗膜層の2層以上を一度の焼付けで形成させる塗装方法は無かった。

【0011】本発明は、粉体塗料を使用して2コート1ベーク、3コート1ベーク等の1ベークにより、又は粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱した被塗装物への粉体塗料の積層塗装により、加熱に要する時間とエネルギーを省いて複層塗膜を形成させる複層塗膜の形成方法を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の粉体塗料による複層塗膜の形成方法は、それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリア塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けることを特徴とする。

【0013】上記したような本発明の粉体塗料による複層塗膜の形成方法においては、各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、（1）該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度、通常は常温の被塗装物に順次積層付着させるか、（2）該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させるか、又は（3）該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させ、その後該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けることができる。

【0014】また、本発明の粉体塗料による複層塗膜の形成方法は、それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリア塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に保持された被塗装物に順次積層塗装することを特徴とする。

【0015】更に、本発明の粉体塗料による複層塗膜の形成方法は、それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリア塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、次いで該被塗装物を該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱して残りの粉体塗料を積層塗装することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を種々の実施の形態に分けて具体的に説明する。

＜機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度の被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けて複層塗膜を形成させる方法（以下、実施形態Aと記載する）＞

【0017】実施形態Aの複層塗膜の形成方法においては、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度の被塗装物、通常は常温の被塗装物に、粉体塗料の通常の塗装方法と同様にして順次積層付着させ（この段階では、全ての粉体塗料は粉体のままである）、その後、該積層付着した各々の粉体

塗料を、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度で焼付けて複層塗膜を形成させる。

【0018】実施形態Aの複層塗膜の形成方法は、次に述べる様な制約条件があるが、エネルギー的にも、工程的にも一番好ましく、環境及び社会的要求に理想的に対応し得る複層塗膜の形成方法である。実施形態Aの複層塗膜の形成方法においては、下層になる粉体塗料の樹脂粒子と上層になる粉体塗料の樹脂粒子とが、好ましくは、同一樹脂系であり、硬化剤を用いる場合には硬化剤も同一である組み合わせが好ましい。この為、例えば、エポキシ樹脂系のみで2層あるいは多層を組み合わせるか、ポリエステル樹脂系のみで2層あるいは多層を組み合わせるか、アクリル樹脂系のみで2層あるいは多層を組み合わせることが好ましい。

【0019】しかし、下層がエポキシ樹脂系で上層がエポキシ／ポリエステル樹脂系である組合せ、下層がエポキシ／ポリエステル樹脂系で上層がポリエステル樹脂系である組合せ、下層がエポキシ／アクリル樹脂系で上層がアクリル樹脂系である組合せ、下層がアクリル樹脂系で上層がアクリル変性フッ素樹脂系である組合せ等相互に溶解しあう樹脂粒子の組み合わせでの多層塗膜は一度の焼付けで成膜させることができる。

【0020】また、実施形態Aの複層塗膜の形成方法において、焼付方法として金属の高周波誘導加熱の様に下層の塗膜側から加熱して溶融、成膜させる場合には、熱風乾燥炉の様に上層の塗膜側から加熱して溶融、成膜させる場合に比べて、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料の樹脂粒子の種類の組み合わせの許容範囲が広がる。

【0021】例えば、高周波誘導加熱のエネルギーが大きい装置を用いてプレコート鋼板を製造する場合であって、薄板で被塗装物の温度が急激に高温に上がり、粉体塗料の溶融時間が短く、直ぐに塗膜を形成する様な場合には、加熱による溶融軟化が下層側から始まって、被塗装物から伝わる熱が上層に達する前に下層の塗膜はその大部分が溶融軟化して、樹脂粒子が互いに繋がり合い、自由に動かない状態まで塗膜を形成し終えているので、下層と上層との樹脂の種類や組成の組み合わせを幅広く利用でき、例えば、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料の樹脂粒子が全く異なる樹脂系であっても、或いは上層側が下層側と比較して低融点、速硬化の樹脂となる組み合わせであっても、高品質の塗膜を形成させる事が可能である。

【0022】各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けて複層塗膜を形成させ

る方法（以下、実施形態Bと記載する）>

【0023】実施形態Bの複層塗膜の形成方法においては、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度未満の温度に保持された被塗装物に、粉体塗料の通常の塗装方法と同様にして順次積層付着させ、塗装した粉体塗料の中で少なくとも溶融軟化温度の一番低い粉体塗料の層、好ましくは少なくとも最下層の樹脂粒子を少なくとも部分的に融着させ（この段階では、溶融軟化温度の一番高い粉体塗料以外の少なくとも1層、好ましくは少なくとも最下層の粉体塗料は少なくとも部分的に融着しており、残りの層は粉体のままである）、樹脂粒子が移動しにくい状態で、該積層付着した各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度で焼付けて複層塗膜を形成させる。

【0024】実施形態Bの複層塗膜の形成方法においては、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料を最下層に用いる場合には、最下層の粉体塗料の樹脂粒子が少なくとも部分的に融着して固定された状態でその上の層の粉体塗料を塗装することになるので、その上の層の粉体塗料の塗着効率が向上し、しかも、下層になる粉体塗料の樹脂粒子と上層になる粉体塗料の樹脂粒子とが異なる種類の樹脂系の粉体塗料であっても容易に塗膜を形成させる事ができる。

【0025】上層の塗膜の焼付が終了して流動性がなくなった状態で、下層の塗膜の焼付が始まって収縮すると、塗膜表面に凹凸が発生し、この現象が著しい場合には形成される塗膜の光沢が低下し、この現象が激しい場合には、艶消し状態の塗膜や、表面に微細な凹凸のある塗膜が形成される傾向があるという問題があるが、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番低い粉体塗料を最下層に用いる場合には、焼付において、下層の粉体塗料が焼付を開始し、少し遅れて上層の粉体塗料が焼付を開始して成膜することになるので、そのような問題は生じない。

【0026】また、実施形態Bの複層塗膜の形成方法における焼付方法は、実施形態Aの複層塗膜の形成方法で説明した焼付方法と実質的に同一であり、実質的に同一の作用、効果が達成される。

【0027】各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で溶融軟化温度の一番高い粉体塗料の溶融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度未満の温度に保持された被塗装物に順次積層付着させ、該積層付着した各々の粉体塗料を同時に焼付けて複層塗膜を形成させる方法（以下、実施形態Cと記載する）>

【0028】実施形態Cの複層塗膜の形成方法においては、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料

を、各々の粉体塗料の中で熔融軟化温度の一番高い粉体塗料の熔融軟化温度以上で、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度（各々の粉体塗料の焼付は各々の粉体塗料の熔融軟化温度よりも高い温度で実施される）未満の温度に保持された被塗装物に、粉体塗料の通常の塗装方法と同様にして順次積層付着させ、塗装した各々の粉体塗料の樹脂粒子をそれぞれ少なくとも部分的に融着させ（この段階では、全ての粉体塗料は少なくとも部分的に融着しており、被塗装物の温度が各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番低い粉体塗料の焼付温度よりも高い場合には、この段階で焼付の終了している層もあり得る）、各々の樹脂粒子が剥離したり移動したりしにくい状態で、該積層付着した各々の粉体塗料を、該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度で焼付けて複層塗膜を形成させる。

【0029】実施形態Cの複層塗膜の形成方法においては、最下層の粉体塗料の樹脂粒子が少なくとも部分的に融着して固定された状態でその上の層の粉体塗料を塗装することになるので、その上の層の粉体塗料の塗着効率が向上し、しかも、下層になる粉体塗料の樹脂粒子と上層になる粉体塗料の樹脂粒子とが異なる種類の樹脂系の粉体塗料であっても容易に塗膜を形成させる事ができる。この操作を繰り返す事によって3層目、4層目の粉体塗料も塗装する事が出来る。積層付着した各々の粉体塗料を、次いで各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度で焼付けて塗膜を形成させる。

【0030】実施形態Cの複層塗膜の形成方法においては、各々の層を形成する粉体塗料の樹脂粒子が相互に異なる種類の樹脂系となる異種の粉体塗料を用いても容易に塗膜を形成させる事ができるが、均一で平滑な塗膜を形成させるためには、少なくとも各々の層の塗膜の焼付の開始時期を調整することが望ましい。即ち、焼付において、下層の粉体塗料が焼付を開始し、少し遅れて上層の粉体塗料が焼付を開始して成膜することが好ましい。

【0031】上層の塗膜の焼付が終了して流動性がなくなった状態で、下層の塗膜の焼付が始まって収縮すると、塗膜表面に凹凸が発生し、この現象が著しい場合には形成される塗膜の光沢が低下し、この現象が激しい場合には、艶消し状態の塗膜や、表面に微細な凹凸のある塗膜が形成される傾向があるという問題があるが、下層の粉体塗料が焼付を開始し、少し遅れて上層の粉体塗料が焼付を開始して成膜することにより、そのような問題は生じない。

【0032】実施形態Cの複層塗膜の形成方法においては、例えば、120℃に保った被塗装物にエポキシ樹脂系防食粉体塗料を塗装し、更にエポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料を塗装し、180℃で焼付けて、均一な塗膜を形成させる事ができる。

【0033】上記のような粉体塗料の組み合わせの場合には、エポキシ樹脂という共通樹脂によって樹脂粒子の性質、特に相溶性等が比較良く、2コート1ベークで塗膜を形成しても、凹凸は少なく、均一な塗膜を形成し易い。しかし、相溶性が良い為に、2コート1ベークで塗膜を形成させる時に2層の間で混合が生じやすい。

【0034】この為、下層のエポキシ樹脂粉体塗料にアルミニウム顔料を配合し、上層をクリアー粉体塗料として塗膜を形成させる場合には、下層のみの単層膜ではメタリック感のある塗膜を形成させる事が出来るが、2コート1ベークで塗膜を形成させると、アルミニウム顔料が上層のクリアー塗膜層にも移動し、アルミニウム顔料の配向が乱れ、メタリック感が著しく低下した塗膜となる傾向がある。

【0035】また、上記のようなエポキシ樹脂系防食粉体塗料とエポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料との組み合わせに、更に、反応温度が170℃のブロックイソシアネート樹脂を架橋剤として使用するアクリル樹脂系粉体塗料を塗装し、3層を同時に180℃で焼付、成膜させる事も出来る。このように、焼付温度は多少異なっても、多層塗膜を同時に架橋、成膜させることは可能である。

【0036】上記の実施形態Aの複層塗膜の形成方法、実施形態Bの複層塗膜の形成方法及び実施形態Cの複層塗膜の形成方法の何れの方法においても、オーバースプレーされた粉体塗料の樹脂粒子は被塗装物の温度による影響は殆ど受けることなく短時間に通過して落下するため、冷却等の操作は特に必要はない。

【0037】<それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗膜層及びクリアー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に保持された被塗装物に順次積層塗装して複層塗膜を形成させる方法（以下、実施形態Dと記載する）>

【0038】実施形態Dの複層塗膜の形成方法においては、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を、各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に保持された被塗装物に、粉体塗料の通常の塗装方法と同様にして順次積層付着させ（塗り重ね）、被塗装物の熱により各々の塗膜層を焼付けて複層塗膜を形成させる。この場合には、塗装された粉体塗料は直ちに溶融して均一な塗膜を形成する。

【0039】最初に塗布した粉体塗料の樹脂粒子が溶融し、融着を開始した段階以降の状況でその上の層の粉体塗料を塗布すれば、下層の粉体塗料の樹脂粒子は既に融着して表面積を低下させ、塗膜界面を形成し始めているので、その上に塗布する粉体塗料に与える表面張力や収縮応力による影響は非常に少なく、極めて均一で2層に分

かれた塗膜を形成させることができる。この操作を繰り返す事によって3層、4層の塗膜も容易に形成させる事が出来る。

【0040】特に、粉体塗料の下層の塗布と上層の塗布との時間間隔を比較的長く保つことにより、形成される塗膜は2コート2ベークの塗膜と同じ様に仕上がる。また、被塗装物の加熱温度を高く保つことにより、粉体塗料の樹脂粒子の熔融と同時に焼付反応も始まり、塗膜は流動性を失うので、その上の層との間により明確な界面を持つ塗膜層が形成される。

【0041】実施形態Dの複層塗膜の形成方法においては、例えば、200℃に保った被塗装物にエポキシ樹脂系防食粉体塗料を塗装し、その粉体塗料の樹脂粒子の熔融軟化と同時にポリエステル樹脂系中塗り粉体塗料を塗布し、更にアクリル樹脂系上塗り粉体塗料を塗装し、20分間保持した後冷却して均一で平滑な3層の塗膜を形成させる事が出来る。

【0042】このように予め加熱した被塗装物に、各々の粉体塗料の塗布時間間隔を数十秒から数分と長く保って順次塗装して得た塗膜と、各々の塗膜を別々に低温の被塗装物に塗布し、加熱、熔融させ、焼付けて順次形成した塗膜とを比較したが、塗膜の形成や塗膜品質に差は認められなかった。

【0043】しかし、オーバースプレーされた粉体塗料の樹脂粒子は、被塗装物の高温環境下で暖められた雰囲気中を通過して落下するため、樹脂粒子が多少融着し易い傾向にあり、熔融軟化温度が低い粉体塗料やクリヤー粉体塗料には不利であった。しかし、各々の粉体塗料を各ブースで回収した後、直ちに多量の低温空気と混合冷却して回収する事により、融着や、樹脂粒子内部での架橋反応の進行による流動性の低下を防止でき、回収、再使用が出来る状態であった。

【0044】実施形態Dの複層塗膜の形成方法においては、各々の層を形成する粉体塗料の樹脂粒子が相互に異なる種類の樹脂系となる異種の粉体塗料を用いても、それらの性状にさほど影響されることが無く、容易に塗膜を形成させる事ができる。しかし、熱容量の小さい被塗装物の場合には、塗装中に被塗装物の温度が低下してしまい、塗膜の形成が不十分となることがある。従って、実施形態Dの複層塗膜の形成方法は、一般的には、鑄造部品や鉄構造物の様に、熱容量の大きい被塗装物に向く塗膜の形成方法である。

【0045】特に、近年、高周波誘導加熱の制御技術が著しく向上したことにより、温度の変化が大きい被塗装物、例えば薄板鋼板でも、薄板の温度を輻射式温度測定器で測定しつつ、高周波誘導加熱の出力エネルギーを制御することにより、塗装しつつ被塗装物の温度を制御することも可能になり、実用化している。

【0046】＜それぞれ粉体塗料を用いて形成されるプライマー塗膜層、中塗り塗膜層、上塗り塗膜層、着色塗

膜層及びクリヤー塗膜層からなる群より選ばれる少なくとも2層の塗膜層を有する複層塗膜の形成方法において、該各塗膜層を形成する各々の粉体塗料を被塗装物に順次積層付着させ、次いで該被塗装物を該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱して残りの粉体塗料を積層塗装して複層塗膜を形成させる方法（以下、実施形態Eと記載する）＞

【0047】実施形態Eの複層塗膜の形成方法においては、機能の異なる各塗膜層を形成する各々の粉体塗料の少なくとも1種を、上記の実施形態Aの複層塗膜の形成方法、実施形態Bの複層塗膜の形成方法又は実施形態Cの複層塗膜の形成方法に準拠して被塗装物に順次積層付着させ、次いで該被塗装物を該各々の粉体塗料の中で焼付温度の一番高い粉体塗料の焼付温度以上の温度に加熱して残りの粉体塗料を上記の実施形態Dの複層塗膜の形成方法に準拠して積層塗装して複層塗膜を形成させる。

【0048】実施形態Eの複層塗膜の形成方法においては、例えば、昇温しつつある被塗装物の温度が120℃近辺に到達した時に、被塗装物にエポキシ樹脂系防食粉体塗料を塗装し、更に被塗装物の温度が180℃近辺に到達した時に、被塗装物にエポキシ／ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料を塗装して、均一な塗膜を形成させる事ができる。

【0049】本発明の実施形態Aの複層塗膜の形成方法、実施形態Bの複層塗膜の形成方法、実施形態Cの複層塗膜の形成方法及び実施形態Dの複層塗膜の形成方法の何れの方法においても、粉体塗料の樹脂粒子を構成する樹脂の熔融軟化温度が低いほど、また、焼付加熱時の粘度低下が大きい程、更には、構成する樹脂粒子の粒子径が小さい程、形成される塗膜は、低温でも平滑、均一に仕上がる。また、粉体塗料を構成する樹脂粒子の粒子径が小さい程、塗装膜厚が薄くても塗布、加熱によって形成される塗膜は平滑で均一に仕上がる。

【0050】本発明で使用する粉体塗料の樹脂粒子の熔融軟化温度については、粉体塗料の貯蔵温度や輸送環境温度によって制限され範囲を満足すれば良く、特に制限されない。粉体塗料の樹脂粒子の熔融軟化温度が40℃以上であれば夏期の環境温度である40℃程度でも粉体塗料として使用できる。しかし、粉体塗料の製造や粉碎効率等を考慮すると、粉体塗料の樹脂粒子の熔融軟化温度が45℃以上であることが好ましい。薄膜美装用粉体塗料の場合、樹脂粒子の熔融軟化温度を40℃～60℃の低温に設定する事によって樹脂粒子の平均粒子径の2～5倍の塗布膜厚で平滑な塗膜を形成することができる。樹脂粒子の熔融軟化温度の上限は何ら制限されるものではないが、近年の低温焼付粉体塗料の要望や焼付時の塗膜形成に必要なエネルギー、環境に放出される二酸化炭素の量の削減等を考慮すると、250℃以下、好ましくは200℃以下であることが望ましい。

【0051】本発明の複層塗膜の形成方法で使用する粉

体塗料の樹脂粒子の平均粒子径については、塗装に要する粉体塗料の使用量を削減するために、また薄膜美装用粉体塗料として使用できるために、粉体塗料の樹脂粒子の平均粒子径が体積法で $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。更に、溶剤型塗料と同程度の塗布膜厚で平滑な塗膜を形成させるためには、平均粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0052】更には、複層塗膜を形成させる本発明の形成方法においては、被塗装物上に下層の塗膜として付着させた帯電粒子の電荷の蓄積に起因する上層の塗膜を静電塗装する際の静電反発を低下させるためには、各層の塗布膜厚を薄くし、平滑に仕上げる事が好ましい。また、複層を一度に焼付けるので、積み重なった複層塗膜も薄い方が、塗膜のピンホール発生防止や、塗膜のダレ防止の対策として好ましい。この目的のためには、粉体塗料の樹脂粒子の平均粒子径が小さい方が良く、また、塗装作業性、特に塗装機へ粉体塗料の供給、塗装機から微粒化して塗装するためには、樹脂粒子の平均粒子径として $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ が好ましい。

【0053】自動車外板、自動車部品、オートバイのフェルタンク、フレーム等の部品、弱電製品、装飾品等、従来、溶剤型塗料を用いて塗装していた製品に対する粉体塗料による塗装においても、溶剤型塗料の塗膜と同じ仕上がり外観、あるいは、それ以上に平滑な仕上がりの外観が要求される様になった。本発明の複層塗膜の形成方法において、粉体塗料の樹脂粒子の平均粒子径を $10\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 程度とし、塗布膜厚を $30\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 程度とすることにより、溶剤型塗料の塗膜と同じ様に平滑で均一な塗膜を形成させる事が出来る。

【0054】本発明の複層塗膜の形成方法においてプライマー粉体塗料、中塗り粉体塗料、上塗り粉体塗料、着色粉体塗料、クリアー粉体塗料として使用される粉体塗料用原料組成物は、粉体塗料の製造に一般的に使用されている樹脂、硬化剤、顔料、並びに必要なに応じて加えられる添加剤からなる。

【0055】この樹脂としては、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、ABS樹脂、ノボラック樹脂、ケトン樹脂、ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂等を単独で、又は2種以上を任意の配合比率に組み合わせて使用することが出来る。

【0056】異なる樹脂粒子を混合した粉体塗料を用いて均一で平滑な塗膜を形成させるためには、各々の樹脂粒子の溶融軟化や粘度変化、溶融軟化時の表面張力、架橋反応による塗膜歪み、収縮応力等の性質が一致するか、極めて近いものであることが必要がある。

【0057】更に必要により、通常の粉体塗料に使用されている架橋剤である、多塩基酸、酸無水物、アミノ化合物、グリシジル基含有化合物、アミノプラスト樹脂、

ジシアンジアミド、ブロックイソシアネート樹脂、酸ヒドラジド等を使用することができる。

【0058】樹脂粒子の樹脂原料であるアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ブロックイソシアネート樹脂等の主なものを以下に例示する。アクリル樹脂を構成するアクリル系モノマーとして、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、アリルアクリレート、グリシジルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、アクリル酸ソーダ、トリメチロールプロパンアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のアクリル酸、アクリル酸エステル及びアクリル酸塩モノマーを挙げることができる。

【0059】更に、アクリル樹脂を構成するアクリル系モノマーとして、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、エチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩メタクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸ソーダ等のメタクリル酸、メタクリル酸エステル及びメタクリル酸塩モノマーを挙げることができる。

【0060】更に、上記したアクリル系モノマー成分に加えて、共重合成分として、アクリルアミド、アクリロ

ニトリル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等のビニルモノマー、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを用いることができる。

【0061】上記したアクリル系モノマー成分の重合による樹脂の調製方法としては、通常の溶液重合法によって高分子量の樹脂を合成した後、薄膜加熱減圧法等によって溶媒を除去回収して固形樹脂を得る方法や、懸濁重合法によって樹脂を合成した後、スプレードライ法等により水分を除去して固形樹脂を得る方法がある。

【0062】アクリル樹脂の硬化剤としては、アクリル樹脂中の反応極性基がグリシジル基である場合には、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸等の多官能カルボキシル基含有化合物や、多官能酸無水物等を使用する事が出来る。また、アクリル樹脂の反応極性基が水酸基や、水酸基とカルボキシル基との両方である場合には、ブロックイソシアネート樹脂、メラミン樹脂等を使用する事が出来る。

【0063】ブロックイソシアネート樹脂として、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等のイソシアネートモノマーとトリメチロールプロパンとを付加反応させて樹脂化したイソシアネート樹脂や、多官能化したイソシアネート樹脂、水添し多官能化したイソシアネート樹脂を、カプロラクトンやオキシム類でブロックしたブロックイソシアネート樹脂を挙げることができる。これらのブロックイソシアネート樹脂については、ブロックイソシアネート樹脂単体でも固形になる樹脂が好ましく、イソホロンジイソシアネートからの樹脂をε-カプロラクタムでブロックしたブロックイソシアネート樹脂等が好ましい。しかし、液状の硬化剤でも、添加配合量、顔料の配合量、あるいは、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂のガラス転移温度の高い樹脂との組み合わせによっては、使用する事が出来る。

【0064】ポリエステル樹脂の製造に用いることのできるカルボン酸成分として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、1,9-ノナンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸、1,2-オクタデカンジカルボン酸、アイソコサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル

酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸、これらの多価カルボン酸の低級アルキルエステル及び無水物、あるいはリンゴ酸、酒石酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、バラオキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸等を挙げることができる。

【0065】また、ポリエステル樹脂の製造に用いることのできるアルコール成分として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、スピログリコール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0066】ポリエステル樹脂は、上記の酸成分とアルコール成分とを原料とし、粉体塗料用ポリエステル樹脂製造の常法によって製造することができる。例えば、上記の諸原料を適当な組み合わせ、配合比で用い、常法に従って200~280℃の温度でエステル化またはエステル交換反応を行った後、500Pa以下に減圧し、230~290℃で触媒の存在下に重縮合反応を行って高重合度の樹脂にし、その後、アルコール成分で解重合反応を行ってポリエステル樹脂とすることができる。

【0067】これらポリエステル樹脂の架橋焼付には、前記のブロックイソシアネート樹脂を使用する事が好ましく、その場合にはポリエステル樹脂の水酸基とブロックイソシアネート樹脂の反応に寄与する潜在的イソシアネート基との比率は、NCO/OH比で0.6~1.2であることが好ましく、0.8~1.0であることが更に好ましい。

【0068】樹脂粒子については、顔料分を含まないクリアー塗料用樹脂粒子から、着色顔料を含んだ着色塗料用樹脂粒子、あるいは艶消し顔料を含んだ艶消し塗料用樹脂粒子にする事、あるいは磁性顔料を含んだ磁性塗料用樹脂粒子、導電性顔料を含んだ導電性塗料用樹脂粒子にする等、任意に顔料を加える事が出来る。

【0069】これらの樹脂、硬化剤に対し、塗膜成分として、着色顔料や防錆顔料、その他の機能を与えるための添加剤等を加える事が有効である。これらの着色顔料として、黄色酸化鉄、チタン黄、ベンガラ、酸化チタン、亜鉛華、リトボン、鉛白、硫化亜鉛、酸化アンチモン等の無機系顔料や、ハンザイエロー5G、パーマネントイエローFGL、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーRS、パーマネントレッドF5RK、ブリリアントファーストスカーレットG、バリオゲンレッド39

10等の有機顔料等を挙げることができる。

〔0070〕これら着色顔料の樹脂粒子中への添加量は、通常PWCで0.5%~60%程度であるが、クリア塗料の様に全く添加しない場合もある。ここで、PWCとは Pigment Weight Concentration (顔料質量濃度) のことであり、下記の式により算出される。

$$PWC = [(\text{含有顔料質量}\%) / (\text{全塗料固形分質量}\%)] \times 100$$

〔0071〕この他に、塗膜の光沢値を調節したり、塗膜の堅さを調節したりする目的で体質顔料として、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、シリカ粉、微粉珪酸、珪藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナホワイト等を添加する事も出来る。

〔0072〕また、粉体塗料の表面張力を調整するための表面調整剤、紫外線の透過吸収を調整するための紫外線吸収剤、樹脂の酸化防止剤、焼付反応の調整のための焼付促進触媒等を樹脂粒子内に含有させたり、帯電調整剤を樹脂粒子の形成後に後加工で加える事も出来る。

〔0073〕塗膜のツヤの調整方法として樹脂粒子中にツヤ消し用顔料を加える事も可能である。また樹脂粒子を2種類以上混合し、樹脂粒子間の相溶性や反応速度の差でツヤを調整する事もできる。また、アクリル樹脂、フッ素樹脂の微粒子等もツヤ消し用顔料と同様にツヤを調整したり、摩擦抵抗を低下させる機能を付与する目的で加える事も出来る。

〔0074〕また下層塗膜と上層の塗膜を同時に焼付けるとき、この2層の間で混合が起こらない様に下層の粉体塗料か、上層の粉体塗料にセルロース系樹脂を加えたり、シリコン系表面調整剤、あるいは、界面活性剤を加えて、樹脂層の混合を防止する事も好ましい。

〔0075〕このセルロース系樹脂を加える技術は、粉体塗料に限った技術ではなく、溶剤型塗料の2コート1ベーク塗装方法でも多く使用している技術である。また、同様の技術として溶剤型塗料の場合、樹脂のゲル粒子を流動性機能の制御付与剤として加える事があり、粉体塗料の技術にも応用出来る技術ではあるが、粉体塗料の塗膜の流展性に影響を与え、溶剤型塗料ほど有効に使用出来る技術では無い。

〔0076〕粉体塗料の製造方法は、通常の粉体塗料の製造方法と変わる事は無く、乾式の熔融練合法でも、あるいは、溶剤型塗料から脱溶剤を行って樹脂粒子を形成しても良い。また、クリア粉体塗料の様にアクリルモノマーの乳化重合によって樹脂粒子をエマルジョン樹脂として形成し、このエマルジョン樹脂粒子をスプレードライ法等で乾燥して樹脂粒子とし、粉体塗料を作製する事も出来る。

〔0077〕この粉体塗料の製造及び塗装を以下の諸工程に基づいて説明する。

(1) 樹脂粒子の構成原料を配合・混合する工程、

(2) 配合・混合した樹脂粒子の原料を、その熔融軟化

温度以上の温度で熔融練合し、分散均一化する工程、

(3) 熔融練合し、均一化した生成物を樹脂ベレットに粗砕し、貯蔵、輸送、保管する工程、(4) 粗砕した樹脂ベレットを樹脂粒子に粉碎する工程、(5) 所定の粒度分布に分級する工程、(6) 樹脂粒子表面の特性を調整して粉体塗料にする工程、(7) 粉体塗料を塗装機に送付して塗装する工程。

〔0078〕これらの工程の内(1)から(6)の工程で粉体塗料を製造し、(7)の工程で塗装する。また、塗装によって生じたオーバースプレー粉末は次ぎの塗装時に同時に使用する事も出来る。

〔0079〕(1)の樹脂粒子の構成原料を混合・配合する工程においては、固形の樹脂原料を中心に着色顔料、硬化剤、添加剤、更に必要によっては一部液状原料を、できるだけ均一に混合する。このための装置としては、粉体原料を混合する通常の装置であるフラッシュミキサー、スクリュミキサー、コンカルブレンダ、Vミキサー、タンブリングミキサー、ジェットミキサー、ニーダー、リボンミキサー等が使用できる。これらの装置で混合・配合し、出来るだけ均一にすることが好ましい。

〔0080〕次に、(2)の混合・配合した樹脂粒子の原料を、その熔融軟化温度以上の温度で熔融練合し均一化する工程を行う。この工程は、樹脂粒子の原料である固形の樹脂原料、着色顔料、硬化剤、添加剤等を数 μm 以下の程度で均一に混合する事を目的としている。樹脂原料や硬化剤は、輸送や配合時の取り扱いを容易にする目的と、粉塵の舞い上がりを防止するために数 mm 程度のベレットに加工されている。このベレットを破碎し数百 μm 程度の混合物にした原料を、熔融軟化温度以上に加温して機械的に練合する。このための装置としては、ロールミル、スクリュニーダー、マーラー、ニーダー等が使用出来る。特に好ましい装置としては、作業性、取り扱い易さよりロールミル、スクリュニーダーが適する。これは、熔融練合後、練合物を速やかに装置より排出して冷却する事が出来るためである。

〔0081〕これは、特に架橋型粉体塗料の場合には樹脂粒子中に硬化剤を含み、本工程で均一に混合する際に、熔融軟化温度以上に加熱して練合する時の滞留時間が長くなると、樹脂の一部が反応してしまい、塗膜を形成させる時に平滑にならなかったり、光沢不足の欠陥を生じたりし易い。この為、一方向から供給し、他方向から連続的に排出する装置が適する。

〔0082〕次に(3)の熔融練合し、均一化した生成物を樹脂ベレットに粗砕する工程に入る。熔融練合の工程で出来る生成物は、そのままでは塊状であるので、これを次の粉碎工程、分級工程を容易にするために、この工程において樹脂ベレットに粗砕する。このための装置の例としては、リングロールミル、エッジランナー、ロールクラッシャー、ディスインテグレータ、ハンマクラ

ッシャ、インペラブレーカ、ジャイレトリークラッシャ、ジョウクラッシャ等がある。

【0083】通常、その粗砕した樹脂ペレットを粉碎機に供給して、粉碎工程（4）、分級工程（5）に入る。粗砕した樹脂ペレットを樹脂粒子に粉碎する装置としては、ハンマクラッシャー、ターボクラッシャ、エアージェットミル等がある。所定の粒度分布範囲の樹脂粒子のみで構成する粉体塗料に分級する分級機としては、網による篩い分け装置や、エア一流による分級機がある。

【0084】その後、表面調整剤等を加え、樹脂粒子の表面特性を調整する処理工程（6）を実施しても良い。この表面処理において流動性改質剤としてのポリオレフィン系微粉末や、ワックス類、アルミナゾルやシリカゾル等を用いることもできる。また、樹脂粒子表面の帯電性改質剤としてのアミン塩や、アミノシラン処理したシリカゾル等で処理する事も出来る。

【0085】このようにして出来た粉体塗料は、通常の塗装装置である静電塗装装置、流動浸漬塗装装置、摩擦帯電塗装装置等を用いて通常の塗装方法で塗装することが出来るが、本発明の複層塗膜の形成方法においては、静電塗装機か摩擦帯電塗装機を使用して塗り重ねる事が好ましい。また静電塗装機の荷電電圧を各塗装層の間で変化させて塗装する事も、静電気による樹脂粒子の反発剥離を少なくする為には好ましい。

【0086】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、実施例中の「部」はすべて「質量部」である。

<実施例1> 溶融軟化温度110℃、酸価=45のポリエステル樹脂32部、エポキシ当量=560のビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂32部、チタン顔料20部、フタロシアニンブルー5部、表面調整剤6部、紫外線吸収剤3部、酸化防止剤1部及び焼付促進剤1部をスクリーミキサーで配合し、さらにフラッシュミキサーで均一に混合した。

【0087】溶融練合機として、2軸スクリーニダーを125℃に加熱し、溶融練合機の出口先端に2本ロール冷却機を設けて圧延冷却できるようにし、その先にハンマクラッシャーを設置して練合と粗砕とを実施して樹脂ペレットを作製した。このペレット100部に微細シリカ0.3部を配合し、粉碎機で粉碎し、更に分級機で平均粒子径20μmの樹脂粒子を作製して、エポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料とした。

【0088】他方、エポキシ当量=970のビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂60部、イミダゾール系硬化剤5部、チタン顔料10部、カーボンブラック2部、粉碎シリカ顔料15部、表面調整剤3部及び脱泡剤5部を用いて、エポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料の作製の場合と同様に処理して、平均粒子径25μmの樹脂粒子を作製してエポキシ樹脂系下塗り粉体塗料とし

た。

【0089】 燐酸亜鉛で表面処理した薄板軟鋼板を準備し、コロナ帯電方式の静電塗装機でエポキシ樹脂系下塗り粉体塗料を膜厚50μmになるように塗装し、更に、同じ方式の静電塗装機でエポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料を膜厚50μmになるよう塗装した。

【0090】この被塗装物を予め200℃に加熱した焼付炉中で15分間焼付けた。この被塗装物の表面は、予め同様の手法でエポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料を膜厚50μmに成るよう塗装した被塗装物の塗色と同一の仕上外観で、光沢値も同一の85（60度光沢値）であった。

【0091】また、この2コート1ベーク塗装の被塗装物及び上塗り塗膜のみを塗装した被塗装物にナイフで基材に達する切り傷を付け、塩水噴霧試験器で500時間の耐食性試験を実施した。その結果、1コートの上塗り塗膜のみ塗装した被塗装物には切り傷から片側5mm幅のフクレが発生していたが、2コート1ベーク塗装した被塗装物には1mm以下の僅かなフクレで、塗膜に全く異常が認められなかった。

【0092】<実施例2>メチルメタクレート60部、ブチルアクリレート6部、グリシジルメタクレート33部及びアゾイソブチロニトリル1部を均一に溶解させ、120℃に加熱し、攪拌しつつある反応槽に、滴下槽よりキシロール100部を1時間で滴下し、その後2時間保持した。その後、更にアゾイソブチロニトリル0.3部を加え、約4時間150℃に保持して重合反応させて樹脂溶液を得た。この樹脂溶液から薄膜、減圧乾燥機で溶剤を除去して固形のアクリル樹脂を得た。このアクリル樹脂は溶融軟化温度約65℃、エポキシ当量430、分子量約7000であった。

【0093】このアクリル樹脂66部、ドデカンジカルボン酸16部、表面調整剤1部、流展性付与剤3部、フタロシアニンブルー3部、表面調整剤6部、紫外線吸収剤3部、酸化防止剤1部及び焼付促進剤1部をスクリーミキサーで配合し、その後、実施例1の操作と同様にして溶融練合し、圧延、冷却、粗砕してアクリル樹脂粉体塗料ペレットを作製した。この樹脂ペレット100部に微細アルミナ顔料0.5部を加え、粉碎分級機であるエアージェットミルに供給し、粉碎と同時に回転式分級機で分級して平均粒子径15μmのアクリル樹脂粉体塗料の樹脂粒子を得た。

【0094】このアクリル樹脂粉体塗料の樹脂粒子97部と通常のパール顔料3部とを均一に混合し、アクリル樹脂系ブルーメタリック粉体塗料を作製した。表面をショットブラスト処理した鉄铸件被塗装物を予め予熱炉で190℃に加熱した。

【0095】この被塗装物に、実施例1の場合と同様にコロナ帯電方式の静電塗装機でエポキシ樹脂系下塗り粉体塗料を膜厚40μmになるように塗装した。この粉体塗

料は塗装とほぼ同時に熱溶解して均一な塗膜を形成した。このエポキシ樹脂系下塗粉体塗料を塗装した直後に、同じ方式の静電塗装機で実施例1のエポキシ/ポリエステル樹脂系上塗り粉体塗料を膜厚40 μ mになるよう塗装した。更に摩擦帯電塗装機でアクリル樹脂系ブルーメタリック粉体塗料を膜厚40 μ mになるように塗装し、放冷10分後冷水を噴霧して常温まで冷却した。

【0096】この被塗装物に、通常の方法1層ずつ塗装して、加熱、成膜させると基材である鋳物の素穴からの発泡で良好な塗膜外観が得られないが、本発明の手法で塗装した場合には、極めて良好なメタリック感のある、発泡等の欠陥が無い被塗装物に仕上がった。

【0097】＜実施例3＞実施例2に記載のアクリル樹脂粉体塗料の製造方法においてフタロシアニンブルー3部を用いなかった以外は実施例2に記載の方法と同様にしてアクリル樹脂粉体塗料（クリアー粉体塗料）を作製した。

【0098】このアクリル樹脂クリアー粉体塗料の樹脂粒子95部と樹脂被覆した粉体塗料用アルミニウム顔料（不揮発分100%、平均粒子径13 μ m）5部とを均一に混合してアクリル樹脂系メタリック粉体塗料を作製した。ノンクロメート処理したアルミホイール（15 \times 6JJ）を高周波誘導加熱機の高周波誘導加熱コイル上に配置し、出力10KW、4分間で150 $^{\circ}$ Cに加熱した。

【0099】その後、高周波誘導加熱の出力を2KWに保持し、この保持に入ると同時に、コロナ帯電方式の静電塗装機で上記のアクリル樹脂系メタリック粉体塗料を膜厚40 μ mになるように塗装した。この粉体塗料は塗装とほぼ同時に熱溶解して均一な塗膜を形成した。しかし、この塗膜はまだ完全には硬化していないので接触すると粘着し、また流動性が残った状態であるので離した後は暫くすると接触部分の凹凸が均一に平滑化した。

【0100】この塗装の終了の1分後に、同じ方式の静電塗装機で上記のアクリル樹脂クリアー粉体塗料を膜厚50 μ mになるよう塗装し、10分間保持した後、高周*

第1表

		実施例3	比較例1
塗膜の光沢度		92	92
メタリック感	IV値	210	130
	SV値	150	50
	FF値	1.6	1.1
	白さ（目視判定）	◎	○
基材からのフクレ		無し	少数個

*波誘導加熱を止め、放冷した。この場合には、塗装と同時に粉体塗料の個々の樹脂粒子が直ちに溶解して塗膜を形成し、この積み重ねによって成膜するためか、塗膜のメタリック感が高く、また塗膜も平滑に仕上がった。

【0101】得られた塗膜について、塗膜の光沢度、メタリック感及び基材からのフクレを測定した。メタリック感の測定には関西ペイント株式会社製のメタリック感測定装置ALCOPE LMR-200を用いた。それらの測定結果は第1表に示す通りであった。

10 【0102】＜比較例1＞実施例3で用いた各粉体塗料及び被塗装物と同一の各粉体塗料及び被塗装物を用いて通常の塗装方法で塗装した。即ち、1層目としてコロナ帯電方式の静電塗装機でアクリル樹脂系メタリック粉体塗料を膜厚40 μ mになるように塗布し、150 $^{\circ}$ Cの焼付乾燥炉に入れて焼付けた。加熱効率が悪いので、塗膜の硬化に必要な150 $^{\circ}$ Cに到達するのに25分間必要であり、更に焼付乾燥炉中に10分間保持し、その後放冷した。このように、焼付に長時間が必要であった。

20 【0103】この塗膜のメタリック感は実施例3のアクリル樹脂クリアー粉体塗料を塗装する前の塗膜より多少劣るが、塗膜の白さやアルミニウム顔料の並びは許容されるレベルであった。しかし、基材の素穴から発生する気泡によるフクレが数点発生していた。

【0104】上記で得た塗膜の上にコロナ帯電方式の静電塗装機でアクリル樹脂クリアー粉体塗料を膜厚50 μ mになるように塗布し、もう一度150 $^{\circ}$ Cの焼付乾燥炉に入れて焼付けた。得られた塗膜の白さやメタリック感は実施例3で得られた塗膜より少し劣っていたが、メタリック塗膜として何とか許容できる程度であった。しかし、基材の素穴から発生する気泡によるフクレがメタリック塗膜の時よりも大きくなり、塗膜欠陥となった。得られた塗膜について、実施例3の場合と同様にして塗膜の光沢度、メタリック感及び基材からのフクレを測定した。それらの測定結果は第1表に示す通りであった。

【0105】

【表1】

方法によれば、粉体塗料を使用して 2 コート 1 ベーク、
3 コート 1 ベーク等の 1 ベークにより、又は粉体塗料の
焼付温度以上の温度に加熱した被塗装物への粉体塗料の*

* 積層塗装により、加熱に要する時間とエネルギーを省い
て複層塗膜を形成させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田上 明子
愛知県小牧市三ツ渚字西ノ門878 大日本
塗料株式会社小牧工場内
(72)発明者 児玉 哲郎
愛知県小牧市三ツ渚字西ノ門878 大日本
塗料株式会社小牧工場内

F ターム(参考) 4D075 AE12 BB23X BB26Z BB93X
BB93Z CA33 CA48 DA04
DA06 DB02 DB07 DC10 DC12
DC13 DC18 DC38 EA02 EA41
EA43 EB12 EB13 EB14 EB16
EB19 EB20 EB22 EB32 EB33
EB35 EB36 EB38 EB39 EB42
EB45 EC11